

POLYAMIDE RESIN COMPOSITION AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

Publication number: JP2003238798
Publication date: 2003-08-27
Inventor: NAKAGAWA TOMOHIDE; TAMURA TSUTOMU
Applicant: TOYO BOSEKI
Classification:
- **International:** C08J3/20; C08K3/00; C08K5/098; C08K5/10;
C08L77/00; C08L101/00; C08J3/20; C08K3/00;
C08K5/00; C08L77/00; C08L101/00; (IPC1-7):
C08L77/00; C08J3/20; C08K3/00; C08K5/098;
C08K5/10; C08L101/00
- **European:**
Application number: JP20020037310 20020214
Priority number(s): JP20020037310 20020214

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2003238798

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyamide resin composition which gives a molded article exhibiting an excellent impact resistance in a range of from low temperature to high temperature at a low cost without detriment to the excellent strength, stiffness, resistances to heat and chemicals, and moldability inherent in the polyamide resin.

SOLUTION: The polyamide resin composition contains (A) the polyamide resin, (B) an inorganic reinforcement, (C) a thermoplastic resin other than the polyamide resin, and (D) a metal salt or ester of a higher fatty acid and has an Izod impact strength of 200 J/m or higher.

COPYRIGHT: (C)2003, JPO

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-238798

(P2003-238798A)

(43) 公開日 平成15年8月27日 (2003.8.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データコード*(参考)
C 08 L 77/00		C 08 L 77/00	4 F 0 7 0
C 08 J 3/20	CFG	C 08 J 3/20	CFG B 4 J 0 0 2
C 08 K 3/00		C 08 K 3/00	
5/098		5/098	
5/10		5/10	

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-37310(P2002-37310)	(71) 出願人 000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成14年2月14日 (2002.2.14)	(72) 発明者 中川 知英 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
最終頁に続く		

(54) 【発明の名称】 ポリアミド系樹脂組成物およびその製造法

(57) 【要約】

【課題】ポリアミド系樹脂の優れた強度、剛性、耐熱性、耐薬品性および成形性を保持しつつ、低温から高温まで極めて優れた耐衝撃性を持つポリアミド系成形品を安価に得ること。

【解決手段】((A) ポリアミド樹脂、(B) 無機強化材、(C) 前記ポリアミド樹脂とは異なる熱可塑性樹脂および(D) 高級脂肪酸の金属塩またはエステルを含有したポリアミド系樹脂組成物であって、該組成物のアイソット衝撃強度が200J/m以上であることを特徴とするポリアミド系樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) ポリアミド樹脂、(B) 無機強化材、(C) 前記ポリアミド樹脂とは異なる熱可塑性樹脂および(D) 高級脂肪酸の金属塩またはエステルを含有したポリアミド系樹脂組成物であって、該組成物のアイソット衝撃強度が200J/m以上であることを特徴とするポリアミド系樹脂組成物。

【請求項2】(A) ポリアミド樹脂92~30重量%、(B) 無機強化材5~65重量%、(C) 前記ポリアミド樹脂とは異なる熱可塑性樹脂3~45重量%、(D) 高級脂肪酸の金属塩またはエステルを(A)+(B)+(C)からなる組成物100重量部に対して0.03~5重量部を含有する請求項1記載のポリアミド系樹脂組成物。

【請求項3】溶融混練機に(A) ポリアミド樹脂および(C) 前記ポリアミド樹脂とは異なる熱可塑性樹脂を投入して溶融混練した後、更に(B) 無機強化材を投入し溶融混練してペレット α に成形し、次いで該ペレット α と(D) 高級脂肪酸の金属塩またはエステルを混合することを特徴とする請求項1記載のポリアミド系樹脂組成物の製造法。

【請求項4】溶融混練機に(A) ポリアミド樹脂、(B) 無機強化材および(D) 高級脂肪酸の金属塩またはエステルを投入して溶融混練した後、ペレット β を成形し、一方、溶融混練機に(A) ポリアミド樹脂および(C) 前記ポリアミド樹脂とは異なる熱可塑性樹脂を投入し溶融混練してペレット γ を成形し、次いで、得られたペレット β とペレット γ とを混合することを特徴とする請求項1記載のポリアミド系樹脂組成物の製造法。

【請求項5】溶融混練機に(A) ポリアミド樹脂および(B) 無機強化材を投入し溶融混練して、ペレット δ を成形し、一方、溶融混練機に(A) ポリアミド樹脂および(C) 前記ポリアミド樹脂とは異なる熱可塑性樹脂を投入し溶融混練してペレット γ を成形し、次いで、得られたペレット δ 、ペレット γ および(D) 高級脂肪酸の金属塩またはエステルとを混合することを特徴とする請求項1記載のポリアミド系樹脂組成物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリアミド系樹脂組成物およびその製造法に関するものであり、更に詳しくは強度、剛性、伸度、耐衝撃性、耐熱性を同時に満足する成形体の製造に有用なポリアミド系樹脂組成物およびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアミド樹脂組成物は優れた機械的、熱的、化学的、電気的特性を有するため従来より自動車部品、電気電子部品、工業部品、スポーツ用部品等の用途に幅広く用いられているが、低温での耐衝撃性が悪いため種々の衝撃改良樹脂を添加することがよく知られて

いる。(たとえば特開昭60-238360号)。しかしこの方法では耐衝撃性は改良されるが、強度、剛性、耐熱性が著しく低下する欠点が生ずる。この欠点を改良するため無機強化材を添加しても、強度、剛性および耐熱性は多少改善されるがそれらの改良効果は必ずしも充分ではない。

【0003】そこで、前記問題を解決するため、各組成物のモルフォロジー構造を特定したことによって、一応は解決された(特許第2777762号公報)。ところが、さらに成形性を向上させるという要求があり、そのために離型剤を配合したところ、耐衝撃性が著しく低下するという問題が発生した。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記新たに発生した問題を解決することを背景になされたものであり、ポリアミド系樹脂の優れた強度、剛性、耐熱性、耐薬品性および成形性を保持しつつ、低温から高温まで極めて優れた耐衝撃性を持つポリアミド系成形品を安価に得ることを課題とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究した結果、遂に本研究を完成するに至った。即ち本発明は、①(A) ポリアミド樹脂、(B) 無機強化材、(C) 前記ポリアミド樹脂とは異なる熱可塑性樹脂および(D) 高級脂肪酸の金属塩またはエステルを含有したポリアミド系樹脂組成物であって、該組成物のアイソット衝撃強度が200J/m以上であることを特徴とするポリアミド系樹脂組成物。②(A) ポリアミド樹脂92~30重量%、(B) 無機強化材5~65重量%、(C) 前記ポリアミド樹脂とは異なる熱可塑性樹脂3~45重量%、(D) 高級脂肪酸の金属塩またはエステルを(A)+(B)+(C)からなる組成物100重量部に対して0.03~5重量部を含有する前記①記載のポリアミド系樹脂組成物。③溶融混練機に(A) ポリアミド樹脂および(C) 前記ポリアミド樹脂とは異なる熱可塑性樹脂を投入して溶融混練した後、更に(B) 無機強化材を投入し溶融混練してペレット α に成形し、次いで該ペレット α と(D) 高級脂肪酸の金属塩またはエステルを混合することを特徴とする前記①記載のポリアミド系樹脂組成物の製造法。④溶融混練機に(A) ポリアミド樹脂、(B) 無機強化材および(D) 高級脂肪酸の金属塩またはエステルを投入して溶融混練した後、ペレット β を成形し、一方、溶融混練機に(A) ポリアミド樹脂および(C) 前記ポリアミド樹脂とは異なる熱可塑性樹脂を投入し溶融混練してペレット γ を成形し、次いで、得られたペレット β とペレット γ とを混合することを特徴とする前記①記載のポリアミド系樹脂組成物の製造法。⑤溶融混練機に(A) ポリアミド樹脂および(B) 無機強化材を投入し溶融混練して、ペレット δ を成形し、一方、溶融混練機に(A) ポリアミ

ド樹脂および(C) 前記ポリアミド樹脂とは異なる熱可塑性樹脂を投入し溶融混練してペレット γ を成形し、次いで、得られたペレット δ とペレット γ とを混合することを特徴とする前記①記載のポリアミド系樹脂組成物の製造法。⑥溶融混練機に(A) ポリアミド樹脂および(B) 無機強化材を投入し溶融混練して、ペレット δ を成形し、一方、溶融混練機に(A) ポリア

ミド樹脂および(C)前記ポリアミド樹脂とは異なる熱可塑性樹脂を投入し溶融混練してペレット α を成形し、次いで、得られたペレット α 、ペレット α および(D)高級脂肪酸の金属塩またはエステルとを混合することを特徴とする前記の記載のポリアミド系樹脂組成物の製造法である。

【0006】

【発明の実施の形態】以下本発明について具体的に説明する。本発明における(A)ポリアミド樹脂とは分子中に酸アミド結合(=CONH=)を有するものであり、具体的にはε-カプロラクタム、6-アミノカプロン酸、ω-エナントラクタム、7-アミノヘプタン酸、11-アミノウンデカン酸、9-アミノノナン酸α-ピロリドン、α-ピペリドンなどから得られる重合体または共重合体もしくは混合物。ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メタキシリレンジアミンなどのジアミンとテレフタール酸、イソフタール酸、アジピン酸、セバシン酸などのジカルボン酸とを重縮合して得られる重合体または共重合体もしくは混合物等を例示することが出来るが、これらに限定されるものではない。本発明において上記ポリアミド樹脂の数平均分子量は7,000~30,000のものが好ましく用いられる。数平均分子量が7,000未満ではタフネスが低下して好ましくない。また30,000を超えると流動性が低下し好ましくない。

【0007】本発明における(B)無機強化材とは、ガラス繊維、炭素繊維、セラミックス繊維、各種ウイスカ一等の繊維状無機強化材、シリカ、アルミナ、タルク、カオリン、石英、粉状ガラス、マイカ、グラファイト等の粉末状無機強化材を挙げることが出来るがこれらに限定されるものではない。これらの無機強化材はポリアミド系樹脂との接着性を良くするためカッピング剤の処理がされていることが好ましい。カッピング剤としてはシラン系カッピング剤、チタネーチ系カッピング剤、アルミニウム系カッピング剤等いずれのカッピング剤も使用できるが、好ましいのはシラン系カッピング剤であり、特に好ましいのはアミノシランカッピング剤およびエポキシシランカッピング剤である。カッピング剤の添加量は無機強化材100重量部に対して0.05重量部以上、好ましくは0.1重量部以上である。

【0008】本発明における(B)無機強化材の配合量は5~65重量%、好ましくは10~50重量%である。無機強化材が5重量%未満では本発明のポリアミド系樹脂組成物の強度、剛性等の物性が充分でない。一方、無機強化材が65重量%を超えると成形品が脆くなり、また成形時の流動性不良や成形品の外観不良が発生するので好ましくない。

【0009】本発明における(C)前記ポリアミド系樹脂以外の熱可塑性樹脂とは、前記ポリアミドとは異なる

ポリアミド樹脂は勿論のこと、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリメチルベンゼン(TPX)、エチレン/プロピレンゴム((EPM)、エチレン/プロピレン/ジエンゴム(EPDM)等のオレフィン系樹脂、エチレン/αオレフィン共重合体、エチレン/アクリル酸エチル共重合体(EEA)、エチレン/アクリル酸メチル共重合体(EMA)、エチレン/メタクリル酸共重合体(EMA)、エチレン/酢酸ビニル(EVA)等のエチレン系共重合体、AS樹脂、ABS樹脂、PS樹脂、ステレン/ブタジエン/ステレンブロック共重合体(SBS)、ステレン/イソブレンブロック共重合体(SIS)、ステレン/エチレン/ブチレン/ステレンブロック共重合体(SEBS)、等のステレン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリブチレンテレフタレート/ポリテトラメチレングリコールのブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート/ポリカプロラクトンのブロック共重合体等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート樹脂等を挙げることが出来るが、これらに限定されるものではない。なおこれらの熱可塑性樹脂は二種類またはそれ以上を併用しても良い。

【0010】本発明においては、前記(C)熱可塑性樹脂は、ポリアミド系樹脂と反応する官能基を有していることが好ましく、該官能基とはポリアミド系樹脂の末端基であるカルボキシル基、アミノ基および主鎖のアミド基と反応しうる極性基であり、具体的にはカルボン酸基、酸無水物基、エポキシ基、オキサドリン基、アミノ基、イソシアネート基等が例示されるが、これらの中でも酸無水物基がポリアミド系樹脂と最も反応性に優れており好ましい。

【0011】本発明における前記(C)熱可塑性樹脂の配合量は2~45重量%、好ましくは5~40重量%である。配合量が2重量%未満では耐衝撃性の改良効果が少なく、一方、45重量%を超えると剛性が低下して好ましくない。

【0012】本発明における(D)高級脂肪酸の金属塩またはエステルとは具体的にステアリン酸、ラウリル酸、ナフテン酸、モンタン酸等の高級脂肪酸の金属塩、即ちカルシウム、マグネシウム、バリウム、リチウム、亜鉛等の金属塩またはエステル化物である。これらの中で特に好ましいものはステアリン酸マグネシウム、モンタン酸カルシウム、およびモンタン酸エステルの部分酸化ワックス等である。これらの高級脂肪酸の金属塩またはエステルの添加量は(A)ポリアミド樹脂+(B)無機強化材+(C)熱可塑性樹脂からなる組成物100重量部に対して0.03~5重量部、好ましくは0.05~3重量部である。添加量が0.03重量部未満の場合成形品の離型剤としての効果が少なく、また5重量部を超えると金型等の汚染が起るので好ましくない。

【0013】本発明におけるポリアミド系樹脂組成物が

強度、剛性、および耐熱性と耐衝撃性を同時に満足する特性を得るために、ポリアミド系樹脂組成物の製造法が極めて重要である。本発明においては少なくとも下記3方法が挙げられ、(1)溶融混練機に(A)ポリアミド樹脂および(C)前記ポリアミド樹脂とは異なる熱可塑性樹脂を投入して溶融混練した後、更に(B)無機強化材を投入し溶融混練してペレット α に成形し、次いで該ペレット α と(D)高級脂肪酸の金属塩またはエステルを混合する方法。(2)溶融混練機に(A)ポリアミド樹脂、(B)無機強化材および(D)高級脂肪酸の金属塩またはエステルを投入して溶融混練した後、ペレット β を成形し、一方、溶融混練機に(A)ポリアミド樹脂および(C)前記ポリアミド樹脂とは異なる熱可塑性樹脂を投入し溶融混練してペレット α を成形し、次いで、得られたペレット β とペレット α とを混合する方法。(3)溶融混練機に(A)ポリアミド樹脂および(B)無機強化材を投入し溶融混練して、ペレット α を成形し、一方、溶融混練機に(A)ポリアミド樹脂および(C)前記ポリアミド樹脂とは異なる熱可塑性樹脂更にを投入し溶融混練してペレット α を成形し、次いで、得られたペレット α 、ペレット α および(D)高級脂肪酸の金属塩またはエステルとを混合する方法等が挙げられる。

【0014】本発明においては溶融混練機の中で(A)成分と(B)成分および(C)成分の反応が起きるため、溶融混練機に各成分を投入する順序が極めて重要である。また(D)成分の高級脂肪酸の金属塩またはエステル化物は他成分と共に溶融混練機に投入し、混練すると他成分の反応に悪い影響を与え、結果的にポリアミド系樹脂組成物の物性を低下させてしまうので好ましくない。さらに(D)成分の離型剤としての効果は(D)成分を溶融練り混みをするよりもペレットに混合した方が良好な離型性が得られる。

【0015】本発明の方法で製造されたポリアミド系樹脂組成物は(B)無機強化材と(C)熱可塑性樹脂が(A)ポリアミド樹脂の連続相の中にそれぞれ独立した分散相として均一に分散し、かつ(C)成分の熱可塑性樹脂は約2 μ 以下の分散粒径となる。このようなモルフォロジー構造によって本発明のポリアミド系樹脂組成物は優れた物性を発現する。

【0016】本発明における溶融混練機としては単軸押出機、二軸押出機、加圧ニーダー、バンバリー等を使うことが出来るが、特に好ましい溶融混練装置はペント式二軸押出機である。ペント式二軸押出機では(A)と(C)の成分はホッパーから投入し、(B)成分はベント口から投入することによって連続した製造が出来るため経済的である。また二軸押出機はスクリュー形状の組み合わせによって強い剪断力を得ることが出来るので効率的な均一分散が可能となる。

【0017】本発明のポリアミド系樹脂組成物には各種

の用途目的に応じて難燃剤、光または熱安定剤としてフェノール系酸化防止剤やリン化合物、耐候性改良剤となるカーボンブラックや銅酸化物、帯電防止剤、顔料、染料等を添加しても良い。

【0018】以上、かかる構成よりなる本発明ポリアミド系樹脂組成物は、アイゾット衝撃強度が200J/m以上、好ましくは250J/m以上である。また、該組成物から得られる成形品は優れた強度、剛性、耐熱性と耐衝撃性を同時に満足する特性が得られ、また成形品の外観も良好であるので幅広い用途分野で使用することが出来る。

【0019】

【実施例】次に実施例および比較例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1～5、比較例1～4

(A)ポリアミド系樹脂として、NY-6(東洋紡績(株)製東洋紡ナイロン、T-800)、NY-66(東レ(株)製CM3001N)、MXD-6(東洋紡績(株)製東洋紡ナイロン、T-600(/ 酸)を用いた。(B)成分であるシランカップリング剤を処理したガラス繊維は、旭

(株)社製MAFT710、(C)熱可塑性樹脂としては、マレイン酸変性EPR(三井化学(株)製、MH5020)、(D)成分としてステアリン酸マグネシウム(試薬)およびモンタン酸エステル(BASF(株)製、LuwaxE)を用いた。またその他の添加剤としてヒンダードフェノール系の熱安定剤((株)製、 B1171)を用いた。

【0020】溶融混練装置は二つのベント口を持つ4.5 ϕ 二軸押出機(東芝機械(株)製)を用い、次の3種類の製造法でコンパウンドを行った。

①の1法：溶融混練機に(A)ポリアミド樹脂および(C)熱可塑性樹脂を投入して溶融混練した後、更に(B)無機強化材を投入し溶融混練してペレット α に成形し、次いで該ペレット α と(D)高級脂肪酸の金属塩またはエステルを混合した。(本発明前記(1)法)

①の2法：溶融混練機に(A)ポリアミド樹脂、(B)無機強化材および(D)高級脂肪酸の金属塩またはエステルを投入して溶融混練した後、ペレット β を成形し、一方、溶融混練機に(A)ポリアミド樹脂および(C)熱可塑性樹脂を投入し溶融混練してペレット α を成形し、次いで、得られたペレット β とペレット α とを混合した。(本発明前記(2)法)

①の3法：溶融混練機に(A)ポリアミド樹脂および(B)無機強化材を投入し溶融混練して、ペレット α を成形し、一方、溶融混練機に(A)ポリアミド樹脂および(C)熱可塑性樹脂を投入し溶融混練してペレット α を成形し、次いで、得られたペレット α 、ペレット α および(D)高級脂肪酸の金属塩またはエステルとを混合した。(本発明前記(3)法)

②法：(A)ポリアミド樹脂と(B)熱可塑性樹脂およ

び (D) 高級脂肪酸の金属塩またはエステル化物を押出機のホッパーから投入し、第一ベント口から (B) カップリング剤処理をしたガラス繊維を投入し溶融混練後、ペレットを製造した。

③法： (A), (B), (C), (D) の全組成を押出機のホッパーから投入し、溶融混練しペレットを製造した。(全組成同時投入、練込み法)

【0021】なお、二軸押出機のシリンダー温度は240°C~290°Cである。得られたペレットは射出成形機でASTM規格のテストピースを成形し、物性測定に供し

た。射出成形機の成形条件はシリンダー温度280°C、金型温度80°Cである。

【0022】物性評価法については、引張り強度、引張り弾性率、引張り伸度はASTMD-638に準じ、曲げ強度はASTMD-790、アイゾット衝撃強度はASTMD-256にそれぞれ準じて測定した。得られた結果を表1および表2に示す。

【0023】

【表1】

組成・物性		実施例1	比較例1	実施例2	実施例3	比較例2
ポリアミド樹脂組成物	(A) ナイロン6 (重量%)	23	23	23	23	23
	ナイロン66 (重量%)	14	14	14	14	14
	MXD-6 (重量%)	10	10	10	10	10
	(B) ガラス繊維 (重量%)	45	45	45	45	45
	(C) MAH変性EPR (重量%)	8	8	8	8	8
	(D) ステアリン酸マグネシウム (重量部) モンタン酸エステル (重量部)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
他	イルガノックスB-1171 (重量部)	0.5	0.5	0.5		
製造法		①の1	②	①の1	①の1	③
物性	引張強度 (Mpa)	145	141	146	149	128
	引張弾性率 (Gpa)	11.4	10.9	11.5	11.4	10.6
	引張伸度 (%)	3.7	3.0	3.9	3.5	2.5
	曲げ強度 (Mpa)	260	258	265	261	225
	アイゾット衝撃強度 (J/m)	254	199	250	252	161

【0024】

【表2】

組成・物性		実施例4	実施例5	比較例3	比較例4
ポリアミド樹脂組成物	(A) ナイロン66 (重量%)	65	65	65	65
	(B) ガラス繊維 (重量%)	25	25	25	25
	(C) MAH変性EPR (重量%)	10	10	10	10
	(D) ステアリン酸マグネシウム (重量部) モンタン酸エステル (重量部)	0.3	0.3	0.3	0.3
製造法		①の2	①の3	②	③
曲げ強度 (Mpa)	160	162	160	120	
物性	曲げ弾性率 (Gpa)	5.5	5.4	5.5	4.1
	アイゾット衝撃強度 (J/m)	250	258	190	170

表1および表2より明らかのように、実施例1と比較例1、実施例3と比較例2、実施例4と比較例3および実施例4と比較例4とはそれぞれ同一組成であるが、製造法の違いで物性が大きく変化していることが判る。即ち実施例の本発明法と比較して比較例の練込み法や同時添加法では衝撃強度が大きく低下し、また伸度も小さく、強靭性が低下していることが判る。実施例2および実施例5では (D) 成分をモンタン酸エステルに代えても実施例1と同様に優れた物性が得られていることが判る。

【0025】

【発明の効果】本発明ポリアミド系樹脂組成物からなる成形品は優れた強度、剛性、耐熱性、耐薬品性および成形性を保持しつつ、低温から高温まで極めて優れた耐衝撃性を有するため、これらの特性が要求される用途分野が広がり、例えば自動車の外装、内装部品、具体的にはバックミラー部品、ホイルキャップ、ドアハンドル、シートベルト部品等に、また電動工具部品、電気部品、工業用部品、スポーツ用部品、その他建築・雑貨用途等、広範囲に用いることができる所以、産業界に寄与すること大である。

フロントページの続き

(51) Int.C1.7
C 0 8 L 101/00

識別記号

F I
C 0 8 L 101/00

(参考)

F ターム(参考) 4F070 AA12 AA17 AA47 AA50 AA54
AC11 AC13 AC27 AC28 AC40
AC42 AC43 AE01
4J002 BB002 BB032 BB042 BB072
BB122 BB142 BB152 BC022
BF032 BG022 BG042 BN152
CF002 CF062 CF072 CG012
CL001 CL002 CL011 CL021
CL031 CL051 DA026 DJ016
DJ036 DJ046 DJ056 DL006
EG027 EG037 EG047 EG087
EH027 EH037 FA046 FB096
GL00 GN00 GQ00